

Publication number: JP2004011014

Inventor: ITO HIROTO; IWAMARU SHUNICHI; TSUJI TOSHIO;
MAMIYA KANEO; KIYOMURA TAKATOSHI

Applicant: KONICA MINOLTA HOLDINGS INC

Classification:

- International: *H05H1/24; C23C16/18; C23C16/30; C23C16/505; H01B5/14; H01B13/00; H01J11/02; H01L21/285; H01J11/02; H05H1/24; C23C16/18; C23C16/30; C23C16/50; H01B5/14; H01B13/00; H01J11/02; H01L21/02; H01J11/02; (IPC1-7): H01J11/02; C23C16/30; C23C16/18; C23C16/505; H01B5/14; H01B13/00; H01L21/285; H05H1/24*

- european:

Application number: JP20020170048 20020611

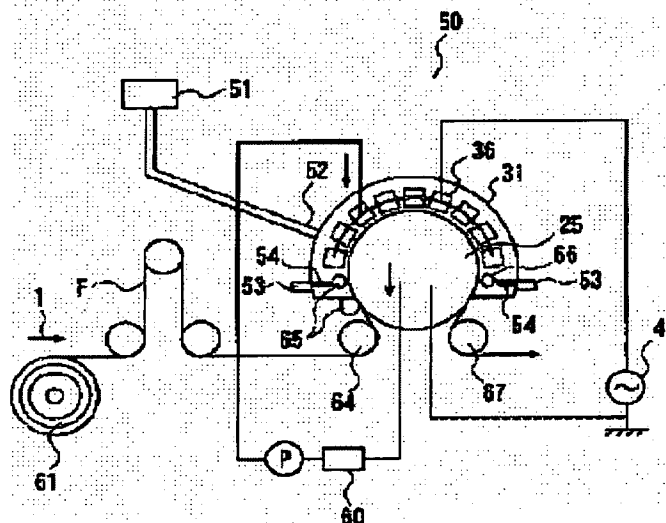
Priority number(s): JP20020170048 20020611

Report a data error here

PROBLEM TO BE SOLVED: To form a uniform metal-atom-containing film having high durability in a high production efficiency with a simple facility.

SOLUTION: This method for forming a metal-atom-containing film on a substrate comprises converting a reactive gas containing metal atoms to a plasma state, by supplying an electric power of 1 W/cm² or higher with a high-frequency higher than 100 kHz in between two facing electrodes, and discharging them under atmospheric pressure or similar pressure; and exposing the substrate to the reactive gas in the plasma state. Thus formed metal-atom-containing film has 5% or less of a variation index in a film thickness direction, of a value H/M , when expressing a concentration of hydrogen measured with dynamic secondary ion mass spectrometry by H , and a concentration of the metal atoms originating from main metals by M .

COPYRIGHT: (C)2004,JPO



<http://v3.espacenet.com/textdoc?DB=EPODOC&IDX=JP2004011014&F=8>

2006/09/07

THIS PAGE LEFT BLANK

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2004-11014

(P2004-11014A)

(43) 公開日 平成16年1月15日(2004.1.15)

(51) Int. Cl. ⁷	F I	テーマコード (参考)
C 2 3 C 16/30	C 2 3 C 16/30	4 K O 3 0
C 2 3 C 16/18	C 2 3 C 16/18	4 M 1 0 4
C 2 3 C 16/505	C 2 3 C 16/505	5 C 0 4 0
H 0 1 B 5/14	H 0 1 B 5/14 A	5 G 3 0 7
H 0 1 B 13/00	H 0 1 B 13/00 5 0 3 B	5 G 3 2 3
審査請求 未請求 請求項の数 23 O L (全 27 頁) 最終頁に続く		

(21) 出願番号 特願2002-170048 (P2002-170048)
 (22) 出願日 平成14年6月11日 (2002. 6. 11)

(71) 出願人 000001270
 コニカミノルタホールディングス株式会社
 東京都千代田区丸の内一丁目6番1号
 (74) 代理人 100090033
 弁理士 荒船 博司
 (72) 発明者 伊藤 博人
 東京都日野市さくら町1番地 コニカ株式
 会社内
 (72) 発明者 岩丸 俊一
 東京都日野市さくら町1番地 コニカ株式
 会社内
 (72) 発明者 辻 稔夫
 東京都日野市さくら町1番地 コニカ株式
 会社内

最終頁に続く

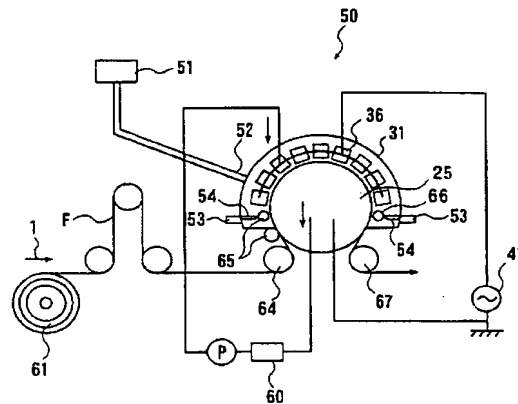
(54) 【発明の名称】 金属原子含有膜、金属原子含有膜材料及び金属原子含有膜の形成方法

(57) 【要約】

【課題】均質で耐久性の高い金属原子含有膜を、簡単な設備により高い生産効率で形成する。

【解決手段】大気圧または大気圧近傍の圧力下において、対向する2種の電極間に、100kHzを越えた高周波電圧で、且つ、1W/cm²以上の電力を供給して放電させることにより、金属原子を含む反応性ガスをプラズマ状態とし、基材を前記プラズマ状態の反応性ガスに晒すことによって、前記基材上に、金属原子含有膜を形成する。このように形成された金属原子含有膜は、動的二次イオン質量分析により得られた水素濃度をHとし、主な金属由来の金属原子濃度をMとした場合に、H/M値の膜厚方向における変動係数が5%以内である。

【選択図】 図6



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

金属原子を含有する金属原子含有膜において、動的二次イオン質量分析により得られた水素濃度をHとし、主な金属由来の金属原子濃度をMとした場合に、 H/M 値の膜厚方向における変動係数が5%以内であることを特徴とする金属原子含有膜。

【請求項 2】

前記 H/M 値が0.001～50であることを特徴とする請求項1に記載の金属原子含有膜。

【請求項 3】

前記金属原子含有膜中の前記水素濃度が、0.001～10原子%であることを特徴とする請求項1に記載の金属原子含有膜。

【請求項 4】

前記金属原子は、Li, Be, B, Na, Mg, Al, Si, K, Ca, Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Ga, Ge, Rb, Sr, Y, Zr, Nb, Mo, Cd, In, Ir, Sn, Sb, Cs, Ba, La, Hf, Ta, W, Tl, Pb, Bi, Ce, Pr, Nd, Pm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Luの中の少なくとも1つであることを特徴とする請求項1～3のいずれか一項に記載の金属原子含有膜。

【請求項 5】

電極膜、誘電体保護膜、半導体膜、透明導電膜、エレクトロクロミック膜、蛍光膜、超伝導膜、誘電体膜、太陽電池膜、反射防止膜、耐摩耗性膜、光学干渉膜、反射膜、帯電防止膜、導電膜、防汚膜、ハードコート膜、下引き膜、バリア膜、電磁波遮蔽膜、赤外線遮蔽膜、紫外線吸収膜、潤滑膜、形状記憶膜、磁気記録膜、発光素子膜、生体適合膜、耐食性膜、触媒膜、ガスセンサ膜、装飾膜のいずれかであることを特徴とする請求項1～4のいずれか一項に記載の金属原子含有膜。

【請求項 6】

金属酸化物膜であることを特徴とする請求項1～4のいずれか一項に記載の金属原子含有膜。

【請求項 7】

前記金属酸化物膜が透明導電膜であることを特徴とする請求項6に記載の金属原子含有膜。

【請求項 8】

前記透明導電膜は、酸化インジウム膜、酸化スズ膜、酸化亜鉛膜、Fドープ型酸化スズ膜、Alドープ型酸化亜鉛膜、Sbドープ型酸化スズ膜、Snドープ型酸化インジウム膜、Znドープ型酸化インジウム膜のいずれかの金属酸化物を含有することを特徴とする請求項7に記載の金属原子含有膜。

【請求項 9】

前記Snドープ型酸化インジウム膜は、 In/Sn の原子数の比が100/0.1～100/15の範囲であることを特徴とする請求項8に記載の金属原子含有膜。

【請求項 10】

前記透明導電膜の比抵抗値は $1 \times 10^{-1} \Omega \cdot \text{cm}$ 以下であることを特徴とする請求項7～9のいずれか一項に記載の金属原子含有膜。

【請求項 11】

炭素含有率が、0.001～5.0原子数濃度であることを特徴とする請求項1～10のいずれか一項に記載の金属原子含有膜。

【請求項 12】

基材と、前記基材の表面に形成されている請求項1～11のいずれか一項に記載の金属原子含有膜とを有することを特徴とする金属原子含有膜材料。

10

20

30

40

50

【請求項 13】

前記基材は、透明樹脂フィルムであることを特徴とする請求項 12 に記載の金属原子含有膜材料。

【請求項 14】

前記透明樹脂フィルムは、タッチパネル用フィルム基材、液晶素子プラスチック基板、有機エレクトロルミネセンス素子プラスチック基板、プラズマディスプレイパネル用電磁遮蔽フィルム、電子ペーパー用フィルム基板であることを特徴とする請求項 13 に記載の金属原子含有膜材料。

【請求項 15】

請求項 1～11 のいずれか一項に記載の金属原子含有膜の形成方法であって、大気圧または大気圧近傍の圧力下において、対向する 2 種の電極間に、100 kHz を越えた高周波電圧で、且つ、 $1\text{ W}/\text{cm}^2$ 以上の電力を供給して放電させることにより、金属原子を含む反応性ガスをプラズマ状態とし、基材を前記プラズマ状態の反応性ガスに晒すことによって、前記基材上に、前記金属原子を含有する金属原子含有膜を形成することを特徴とする金属原子含有膜の形成方法。

【請求項 16】

前記高周波電圧は、連続したサイン波であることを特徴とする請求項 15 に記載の金属原子含有膜の形成方法。

【請求項 17】

前記電極間に、前記反応性ガスと放電ガスとを導入し、前記導入したガスの全量に対し、放電ガスを 90～99.9 体積% 含有していることを特徴とする請求項 15 又は 16 に記載の金属原子含有膜の形成方法。

【請求項 18】

前記放電ガスはアルゴン、ヘリウムまたは窒素であることを特徴とする請求項 17 に記載の金属原子含有膜の形成方法。

【請求項 19】

前記反応性ガスは、有機金属化合物および有機化合物から選択される成分を含有していることを特徴とする請求項 15～18 のいずれか一項に記載の金属原子含有膜の形成方法。

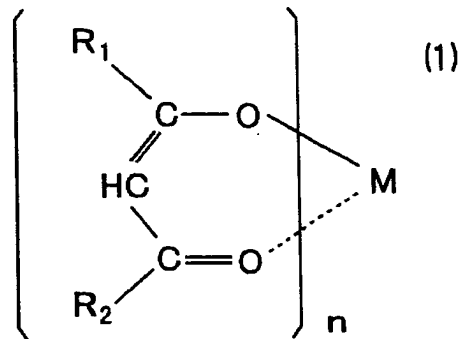
【請求項 20】

前記有機金属化合物が金属アルコキシド、アルキル化金属、金属錯体から選ばれることを特徴とする請求項 19 に記載の金属原子含有膜の形成方法。

【請求項 21】

前記金属錯体は下記の一般式 (1) で表される化合物であり、前記金属アルコキシドは下記一般式 (2) で表される化合物から選択されることを特徴とする請求項 20 に記載の金属原子含有膜の形成方法。

【化 1】



20



【請求項 2 2】

前記反応性ガスは、水蒸気及び還元性ガスから選択されるガスを含有していることを特徴とする請求項 1 5 ～ 2 1 のいずれか一項に記載の金属原子含有膜の形成方法。

【請求項 2 3】

プラズマ状態で金属原子含有膜を形成した後、さらに熱処理を行うことを特徴とする請求 30
項 1 5 ～ 2 2 のいずれか一項に記載の金属原子含有膜の形成方法。

【発明の詳細な説明】

【0 0 0 1】

【発明の属する技術分野】

本発明は、金属原子含有膜と、該金属原子含有膜を有する金属原子含有膜材料と、大気圧
プラズマ法を利用した金属原子含有膜の形成方法に関する。

【0 0 0 2】

【従来の技術】

従来より、ITO (Sn ドープ型酸化インジウム膜) などの導電膜、SiO₂ などのガス
バリア膜の機能を有する各種金属原子含有膜が知られ、各種電子機器、表示装置などに応 40
用されている。

【0 0 0 3】

【発明が解決しようとする課題】

これら金属原子含有膜は、以前は塗布法により基材上に形成していた。しかし、塗布法で
は、分散液の調合、塗布、乾燥、焼成などの多くのプロセスが必要となり生産効率が低い
。さらに、基材との密着性を確保するためにバインダー樹脂を加えることから透明性が低
く、膜質が悪く所望の機能が得られなかった。

【0 0 0 4】

そこで、近年では、真空蒸着法やスパッタリング法などの物理的な製膜方法 (PVD 法)
が多く使われている。しかしながら、これら PVD 法は真空容器中で製膜するので、装置 50

が大掛かりで高価な上に、1工程ごとに装置を排気して真空にしたり逆に真空の解除が必要になり、作業効率が低く、また一度に大面積の製膜も難しく生産性が低かった。得られる膜の性質も、ある程度所望の機能は有するものの、時間の経過とともに基材から膜が剥がれたり、膜に欠陥が発生したり耐久性の点で十分ではなかった。

さらに、生産性の点では、熱CVD (chemical vapor deposition) 法が有効であることが知られている。この方法は、スピンコート法やディップコート法、印刷法で基材に金属原子含有膜の前駆物質を塗布し、これを焼成し熱分解して膜を形成するものである。これは、装置が簡単で大面積の膜も形成でき、生産性が高いが、焼成時に400℃～500℃の高温処理を必要とするので、ガラスなどの無機の基材は使用できるがプラスチックフィルム基材への製膜はできない。

最近になって、大気圧または大気圧近傍の圧力下で放電し、反応ガスをプラズマ励起し、電極間に配置した基材上に薄膜を形成する方法（以下、大気圧プラズマ法と言う）が、特開平11-133205号、特開2000-185362号、特開平11-61406号、特開2000-147209号、特開2000-121804号等に記載されている。これら公報に開示される大気圧プラズマ法は、対向する電極間に、周波数0.5～100kHzである電圧を、電界の強さが1～100V/cmとなるように印加して、放電プラズマを発生させている。大気圧プラズマ法による薄膜形成は、生産性の観点では非常に優れているが、上記公報に開示されている方法では、その膜品質が塗布法よりは優れているもののPVD法に及ばないことが分かった。

【0005】

本発明の課題は、膜質が良好で耐久性の高い金属原子含有膜を得ることと、このような金属原子含有膜を簡単な設備と高い生産効率で、様々な基材に形成することにある。

【0006】

【課題を解決するための手段】

本発明は、金属原子含有膜において、膜中の水素のばらつきを一定範囲に収まっていることを最大の特徴とし、このような膜であれば、耐久性などの点で満足することを見出した。そして、特にこのような金属原子含有膜を製造する方法として大気圧プラズマ法が適している事を見出した。

【0007】

すなわち、本発明の請求項1に記載の発明は、金属原子を含有する金属原子含有膜において、動的二次イオン質量分析により得られた水素濃度をHとし、主な金属由来の金属原子濃度をMとした場合に、 H/M 値の膜厚方向における変動係数が5%以内であることを特徴とする。

【0008】

本発明の請求項1に記載の金属原子含有膜によれば、動的二次イオン質量分析により得られた水素濃度をHとし、主な金属由来の金属原子濃度をMとした場合に、 H/M 値の膜厚方向における変動係数が5%以内であることから、厚さ方向における膜質の組成が均質であり、引いては耐久性が高く、また、膜質が均質で良質であるので機能も高い膜となると推定される。

ここで、「膜厚方向における」とは、必ずしも厚さ方向全体にわたって、ということではなく、表面には汚れがあったり、他の層と接触している面はその影響を受けたりするので、例えば深さ方向の10～90%の範囲、好ましくは15～85%の範囲における変動係数を求める。

【0009】

請求項2に記載の記載の発明は、請求項1に記載の金属原子含有膜において、前記 H/M 値が0.001～50であることを特徴とする。

請求項3に記載の発明は、請求項1に記載の金属原子含有膜において、前記金属原子含有膜中の前記水素濃度が、0.001～10原子%であることを特徴とする。

【0010】

請求項 4 に記載の発明は、請求項 1～3 のいずれか一項に記載の金属原子含有膜において

、前記金属原子は、Li, Be, B, Na, Mg, Al, Si, K, Ca, Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Ga, Ge, Rb, Sr, Y, Zr, Nb, Mo, Cd, In, Ir, Sn, Sb, Cs, Ba, La, Hf, Ta, W, Tl, Pb, Bi, Ce, Pr, Nd, Pm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu の中の少なくとも 1 つであることを特徴とする。

【0011】

請求項 5 に記載の発明は、請求項 1～4 のいずれか一項に記載の金属原子含有膜において

、電極膜、誘電体保護膜、半導体膜、透明導電膜、エレクトロクロミック膜、蛍光膜、超伝導膜、誘電体膜、太陽電池膜、反射防止膜、耐摩耗性膜、光学干渉膜、反射膜、帯電防止膜、導電膜、防汚膜、ハードコート膜、下引き膜、バリア膜、電磁波遮蔽膜、赤外線遮蔽膜、紫外線吸収膜、潤滑膜、形状記憶膜、磁気記録膜、発光素子膜、生体適合膜、耐食性膜、触媒膜、ガスセンサ膜、装飾膜のいずれかであることを特徴とする。

【0012】

請求項 6 に記載の発明は、請求項 1～4 のいずれか一項に記載の金属原子含有膜において、金属酸化物膜であることを特徴とする。

請求項 7 に記載の発明は、請求項 6 に記載の金属原子含有膜において、前記金属酸化物膜が透明導電膜であることを特徴とする。

請求項 8 に記載の発明は、請求項 7 に記載の金属原子含有膜において、前記透明導電膜は、酸化インジウム膜、酸化スズ膜、酸化亜鉛膜、F ドープ型酸化スズ膜、Al ドープ型酸化亜鉛膜、Sb ドープ型酸化スズ膜、Sn ドープ型酸化インジウム膜 (ITO)、Zn ドープ型酸化インジウム膜 (IZO) のいずれかの金属酸化物を含有することを特徴とする。

【0013】

請求項 9 に記載の発明は、請求項 8 に記載の金属原子含有膜において、前記 ITO 膜は、In/Sn の原子数の比が 100/0.1～100/15 の範囲であることを特徴とする。

請求項 10 に記載の発明は、請求項 7～9 のいずれか一項に記載の金属原子含有膜において、透明導電膜の比抵抗値は $1 \times 10^{-1} \Omega \cdot \text{cm}$ 以下であることを特徴とする。

【0014】

請求項 11 に記載の発明は、請求項 1～10 のいずれか一項に記載の金属原子含有膜において、炭素含有率が、0.001～5.0 原子数濃度であることを特徴とする。

【0015】

請求項 12 に記載の発明は、

基材と、

前記基材の表面に形成されている請求項 1～11 のいずれか一項に記載の金属原子含有膜とを有することを特徴とする金属原子含有膜材料である。

【0016】

請求項 12 に記載の金属原子含有膜材料であれば、請求項 1～11 記載の金属原子含有膜が基材に形成されているので、つまり組成が均質で耐久性が高く膜質が良質であって機能も高い膜が形成されているので、金属原子含有膜材料としても耐久性や機能の点で優れたものとなる。

【0017】

請求項 13 に記載の発明は、請求項 12 に記載の金属原子含有膜材料において、前記基材は、透明樹脂フィルムであることを特徴とする。

請求項 14 に記載の発明は、請求項 13 に記載の金属原子含有膜材料において、前記透明樹脂フィルムは、タッチパネル用フィルム基材、液晶素子プラスチック基板、有機機エレクトロルミネセンス素子プラスチック基板、プラズマディスプレイパネル用電磁遮

10

20

30

40

50

蔽フィルム、電子ペーパー用フィルム基板であることを特徴とする。

【0018】

また、請求項1～11に記載の金属原子含有膜は、大気圧プラズマ法により基材上に形成することができる。

すなわち、請求項15に記載の発明は、

請求項1～11のいずれか一項に記載の金属原子含有膜の形成方法であって、大気圧または大気圧近傍の圧力下において、対向する2種の電極間に、100kHzを越えた高周波電圧で、且つ、 $1\text{W}/\text{cm}^2$ 以上の電力を供給して放電させることにより、金属原子を含む反応性ガスをプラズマ状態とし、基材を前記プラズマ状態の反応性ガスに晒すことにより、前記基材上に、前記金属原子を含有する金属原子含有膜を形成することを特徴とする金属原子含有膜の形成方法である。 10

【0019】

請求項15に記載の発明におけるハイパワーの大気圧プラズマ法であれば、高密度のプラズマが均一に発生し、これにより請求項1～11に記載の均質で良好な金属原子含有膜を形成することができる。また、真空容器による従来の製膜法よりも、簡単な設備や容器で済むのでコストが低い。さらに、工程ごとに真空を解除したり排気するといった作業を繰り返す必要がないので、作業効率も高い。また、比較的簡単な設備で済むということは、容器や基材の搬入方法などを工夫することで大型の基板や長尺な基材に対しても膜を形成することができ、生産性が高い。

さらに、大気圧プラズマ法であれば、真空プラズマ法よりもプラズマ密度が高いので速く製膜することができ、その点でも生産性が高い。 20

また、プラズマ状態で製膜するので、特に加熱などしなくても製膜可能で、ガラスなどの無機基板に加えて、熱に弱い樹脂フィルムやプラスチック基板にも製膜できる。

【0020】

請求項16に記載の発明は、請求項15に記載の金属原子含有膜の形成方法において、前記高周波電圧は、連続したサイン波であることを特徴とする。

請求項17に記載の発明は、請求項15又は16に記載の金属原子含有膜の形成方法において、前記電極間に、前記反応性ガスと放電ガスとを導入し、前記導入したガスの全量に対し、放電ガスを90～99.9体積%含有していることを特徴とする。

請求項18に記載の発明は、請求項17に記載の金属原子含有膜の形成方法において、前記放電ガスはアルゴン、ヘリウムまたは窒素であることを特徴とする。 30

【0021】

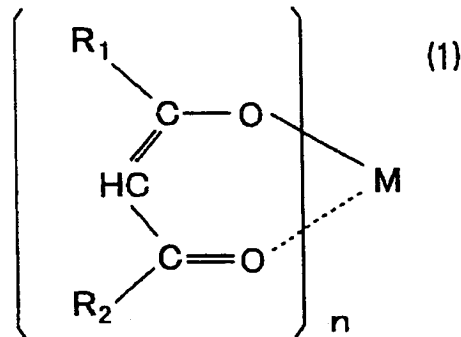
請求項19に記載の発明は、請求項15～18のいずれか一項に記載の金属原子含有膜の形成方法において、前記反応性ガスは、有機金属化合物および有機化合物から選択される成分を含有していることを特徴とする。

請求項20に記載の発明は、請求項19に記載の金属原子含有膜の形成方法において、前記有機金属化合物が金属アルコキシド、アルキル化金属、金属錯体から選ばれることを特徴とする。

【0022】

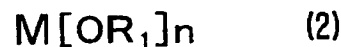
請求項21に記載の発明は、請求項20に記載の金属原子含有膜の形成方法において、前記金属錯体は下記的一般式(1)で表される化合物であり、前記金属アルコキシドは下記一般式(2)で表される化合物から選択されることを特徴とする。 40

【化2】



10

20



【0023】

請求項22に記載の発明は、請求項15～21のいずれか一項に記載の金属原子含有膜の形成方法において、前記反応性ガスは、水蒸気及び還元性ガスから選択されるガスを含有していることを特徴とする。

これらのガスを反応性ガスとして使用することで、膜中に水素を含有させることができる。

30

ここで、還元性ガスは、分子内に酸素を含まない化学的還元性を有する無機ガスであり、例えば水素、硫化水素である。

【0024】

請求項23に記載の発明は、請求項15～22のいずれか一項に記載の金属原子含有膜の形成方法において、プラズマ状態で金属原子含有膜を形成した後、さらに熱処理を行うことを特徴とする。

膜の性質や用途によって、請求項23のように熱処理を行うことで膜質を強化することができる。熱処理は、例えば空気雰囲気下、還元雰囲気下、酸化雰囲気下、放電ガス雰囲気下、真空状態などの所定の雰囲気を選択して行うことができる。

40

【0025】

【発明の実施の形態】

以下、本発明について詳細に説明する。

本発明の金属原子含有膜は、動的二次イオン質量分析（以下、ダイナミックSIMSということもある）により得られた水素濃度のピーク値をHとし、主な金属由来の金属原子濃度のピーク値をMとした場合に、H/M値の膜厚方向における変動係数が5%以内であることを最大の特徴とする。

【0026】

このような金属原子含有膜は、大気圧プラズマ法を利用した本発明の金属原子含有膜の形成方法で形成することができる。

以下では、まず本発明における金属原子含有膜の形成方法について説明する。すなわち、

50

本発明の金属原子含有膜の形成方法は、大気圧または大気圧近傍の圧力下において、対向する2種の電極間に、 100 kHz を越えた高周波電圧で、且つ、 1 W/cm^2 以上の電力を供給して放電させることにより、金属を含む反応性ガスをプラズマ状態とし、基材を前記プラズマ状態の反応性ガスに晒すことによって、前記基材上に金属原子含有膜を形成することを特徴とする。

本発明においては、ここで大気圧近傍とは、 $20\text{ kPa} \sim 110\text{ kPa}$ の圧力を表し、 $93\text{ kPa} \sim 104\text{ kPa}$ がより好ましい。

【0027】

本発明の金属原子含有膜の形成方法においては、装置内で、対向する電極間に、 100 kHz を越えた高周波電圧で、且つ、 1 W/cm^2 以上の電力（出力密度）を供給して放電させ、反応性ガスを励起してプラズマを発生させる。電極間に印加する高周波電圧の周波数の上限値は、好ましくは 150 MHz 以下である。

また、高周波電圧の周波数の下限値としては、好ましくは 200 kHz 以上、さらに好ましくは 800 kHz 以上である。

【0028】

また、電極間に供給する電力の下限値は、好ましくは 1.2 W/cm^2 以上であり、上限値としては、好ましくは 50 W/cm^2 以下、さらに好ましくは 20 W/cm^2 以下である。

尚、放電面積（ cm^2 ）は、電極において放電が起こる範囲の面積のことを指す。本発明のように、高い周波数で、且つ、高い出力密度でハイパワーの電圧を印加する場合には、片側の電極の放電面の総面積に相当する。この総面積で、前記電極に接続した電源から供給されるトータル電力（ W ）を割り算すると、出力密度を算出することが出来る。

なお、後述の図6においては、角柱型の固定電極36のロール電極25と対向する面を、印加電極側の放電面とすると、この放電面の面積の総和が放電面積となる。電極が図1のような円柱型の固定電極26のような場合には、ロール電極25への投影面積の総和が放電面積となる。

【0029】

また、電極間に印加する高周波電圧は、断続的なパルス波であっても構わないが、より均質な膜を得るためには、連続したサイン波であることが好ましい。

また、電極の放電面は、基材の薄膜を形成する面と向かい合わせに配置することが、均一でムラがなく、緻密な膜を形成するという本発明の目的に有利である。このため、基材は電極間に位置させることが好ましい。

上記述べたような大気圧プラズマ法でハイパワーの電界を印加することによって、高密度プラズマを均一に発生させることが可能となり、その結果、緻密で、膜質が均質で、ムラのない高性能な薄膜を、大きな速度で高く形成することができる。

【0030】

本発明においては、大気圧または大気圧近傍の圧力下において、このようなハイパワーの電界を、大面積の電極に印加しても、均一な放電状態を保つことができる高耐久電極をプラズマ放電処理装置に採用する必要がある。

このような電極としては、金属等の導電性母材上の少なくとも放電面に誘電体を被覆したものであることが好ましい。少なくとも対向する印加電極とアース電極のどちらか片側に誘電体を被覆すること、好ましくは、印加電極とアース電極の両方に誘電体を被覆することである。

誘電体の厚みは、 $0.5 \sim 2\text{ mm}$ 程度がよく、この膜厚変動は、 5% 以下、好ましくは 3% 以下、さらに好ましくは 1% 以下がよい。

【0031】

本発明の誘電体被覆電極に用いられる誘電体としては、具体的には、比誘電率が $6 \sim 45$ の無機化合物であることが好ましく、また、このような誘電体としては、アルミナ、窒化珪素等のセラミックス、あるいは、ケイ酸塩系ガラス、ホウ酸塩系ガラス等のガラスライニング材等がある。この中では、後述のセラミックスを溶射したものやガラスライニング

により設けたものが好ましい。特にアルミナを溶射して設けた誘電体が好ましい。
誘電体被覆電極において、上述のような大電力に耐える仕様の一つとして、誘電体の空隙率が10体積%以下、好ましくは8体積%以下であることが好ましいより好ましくは0体積%を越えて5体積%以下である。尚、誘電体の空隙率は、誘電体の厚み方向に貫通性のある空隙率を意味し、水銀ポロシメーターにより測定することが出来る。

このような空隙を有しつつも空隙率が低い誘電体としては、周知の大気プラズマ法等による高密度、高密着のセラミックス溶射被膜等を挙げることが出来る。さらに空隙率を下げるためには、封孔処理を行うことが好ましい。封孔処理は、セラミックス等の溶射膜に無機化合物で行うことが好ましい。前記無機化合物としては、金属酸化物が好ましく、この中では特に酸化ケイ素 (SiO_x) を主成分として含有するものが好ましい。

10

【0032】

また、誘電体を、熔融法により得られるガラスを用いてガラスライニング法で形成した場合、泡混入量の異なる2層以上の層から形成すると、より耐久性が高められる。前記泡混入量としては、導電性母材に接する最下層が20～30vol%であり、次層以降が5vol%以下であることが好ましい。ガラスへの泡混入量の制御方法としては、もともとガラスの溶融物には泡が混入しているため、脱気を行うが、該脱気度合いを変化させることによって所望の値とできる。このような泡混入量をコントロールし、層状に設けたガラスライニング法による誘電体も、耐久性の高い電極が得られる。このときの誘電体層のトータル厚みは0.5mm以上2.0mm以下であり、更に最下層の膜厚が、0.1mm以上あり次層以降のトータル膜厚が0.3mm以上あることが好ましい。

20

【0033】

また、本発明の誘電体被覆電極において、大電力に耐えるため、耐熱温度が100℃以上、好ましくは120℃以上、特に好ましくは150℃以上を有する。尚、耐熱温度とは、絶縁破壊が発生せず、正常に放電出来る状態において耐えられる最も高い温度のことを指す。

【0034】

また、本発明の誘電体被覆電極において、誘電体と導電性母材との線熱膨張係数の差が $10 \times 10^{-6} / ^\circ\text{C}$ 以下となる組み合わせであることが好ましい。好ましくは $8 \times 10^{-6} / ^\circ\text{C}$ 以下、さらに好ましくは $5 \times 10^{-6} / ^\circ\text{C}$ 以下、さらに好ましくは $2 \times 10^{-6} / ^\circ\text{C}$ 以下である。

30

【0035】

また、誘電体被覆電極の誘電体表面を研磨仕上げする等の方法により、電極の表面粗さ R_{max} (JIS B 0601) を $10 \mu\text{m}$ 以下にすることで、誘電体の厚み及び電極間のギャップを一定に保つことができ、放電状態を安定化でき、更に熱収縮差や残留応力による歪やひび割れを無くし、かつ、高精度で、耐久性を大きく向上させることができる。誘電体表面の研磨仕上げは、少なくとも基材と接する側の誘電体において行われることが好ましい。

また、JIS B 0601で規定される中心線平均表面粗さ (R_a) は $0.5 \mu\text{m}$ 以下が好ましく、更に好ましくは $0.1 \mu\text{m}$ 以下である。

40

【0036】

このような電極を用いたプラズマ放電処理装置について、図1～図7を参照しながら説明する。ここで示すプラズマ放電処理装置は、アース電極であるロール電極と、対向する位置に配置された印加電極である複数の固定電極との間で放電させ、当該電極間に反応性ガスを導入してプラズマ状態とし、前記ロール電極に巻回された長尺フィルム状の基材を前記プラズマ状態の反応性ガスに晒すことによって、金属原子含有膜を形成するものである。

【0037】

図1は、本発明の金属原子含有膜の形成方法に用いられるプラズマ放電処理装置のプラズマ放電処理容器の一例を示す概略図である。

プラズマ放電処理容器31はパイレックス(R)ガラス製の処理容器等が好ましく用いら

50

れるが、電極との絶縁がとれれば金属製を用いることも可能である。例えば、アルミニウムまたは、ステンレスのフレームの内面にポリイミド樹脂等を張り付けても良く、該金属フレームにセラミックス溶射を行い絶縁性をとっても良い。

【0038】

図1において、長尺フィルム状の基材Fは搬送方向（図中、時計回り）に回転するロール電極25に巻回されながら搬送される。固定されている固定電極26は複数の円筒から構成され、ロール電極25に対向して設置される。ロール電極25に巻回された基材Fは、ニップローラ65、66で押圧され、ガイドローラ64で規制されてプラズマ放電処理容器31内の放電処理空間に搬送され、放電プラズマ処理され、次いで、ガイドローラ67を介して次工程に搬送される。

10

また、仕切板54は前記ニップローラ65、66に近接して配置され、基材Fに同伴する空気がプラズマ放電処理容器31内に進入するのを抑制する。この同伴される空気は、プラズマ放電処理容器31内の気体の全体積に対し、1体積%以下に抑えることが好ましく、0.1体積%以下に抑えることがより好ましい。尚、放電プラズマ処理に用いられる後述の混合ガスは、給気口52からプラズマ放電処理容器31に導入され、処理後のガスは排気口53から排気される。

【0039】

図2は、プラズマ放電処理容器の他の例を示す概略図である。図1では、ロール電極25に対向する固定されている固定電極26が棒状の円柱型電極であるのに対し、図2では角柱型電極36に変更している。

20

図3は各々、上述の円筒型のロール電極25の一例を示す概略図、図4は円筒型の固定電極26の一例を示す概略図、図5は角柱型の固定電極36の一例を示す概略図である。

【0040】

図3において、アース電極であるロール電極25cは、金属等の導電性母材25aに対し、誘電体被覆層として、セラミックスを溶射後、無機化合物の封孔材料を用いて封孔処理したセラミックス被覆処理誘電体25bを1mm被覆した組み合わせで構成されているものである。また、溶射に用いるセラミックス材としては、アルミナ・窒化珪素等が好ましく用いられるが、この中でもアルミナが加工し易いので、更に好ましく用いられる。

金属等の導電性母材25aとしては、チタン、銀、白金、ステンレス、アルミニウム、鉄等の金属等や、鉄とセラミックスとの複合材料またはアルミニウムとセラミックスとの複

30

合材料が挙げられるが、加工の観点からはステンレスが好ましい。尚、本実施の形態においては、ロール電極25の母材は、冷却水による冷却手段を有するステンレス製ジャケットロール母材を使用している（不図示）。

【0041】

図4および図5は、印加電極である固定電極26c、36cであり、上記記載のロール電極25cと同様な材料の組み合わせで構成されている。すなわち、中空のステンレスパイプ26a、36bに対し、上記同様の誘電体26b、36aを被覆し、放電中は冷却水による冷却が行えるようになっている。

【0042】

図6は、図2のプラズマ放電処理容器31が設けられたプラズマ放電処理装置の一例を示す概念図である。図6のプラズマ放電処理装置50は、ガス発生装置51、電源41、電極冷却ユニット60等が装置構成として配置されている。電極冷却ユニット60の冷却剤としては、蒸留水、油等の絶縁性材料が用いられる。

40

図6に記載の電極25、36は、図3、4、5等にしたものと同様である。印加電極に電圧を印加する電源41としては、特に限定はないが、パール工業製高周波電源（200kHz）、パール工業製高周波電源（800kHz）、日本電子製高周波電源（13.56MHz）、パール工業製高周波電源（150MHz）等が使用できる。

【0043】

上記電極間の距離は、電極の導電性母材に設けた固体誘電体の厚さ、印加電圧の大きさ、プラズマを利用する目的等を考慮して決定される。具体的には、均一な放電を行う観点か

50

ら0.5mm～20mmが好ましく、特に好ましくは1mm±0.5mmである。
前記プラズマ放電処理容器31内にロール電極25、複数の固定電極36を所定位置に配置し、ガス発生装置51で発生させた混合ガスを流量制御して、給気口52よりプラズマ放電処理容器31内に入れ、前記プラズマ放電処理容器31内をプラズマ処理に用いる混合ガスで充填し排気口53より排気する。次に電源41により固定電極36に電圧を印加し、ロール電極25はアースに接地し、放電プラズマを発生させる。ここでロール状の元巻き基材61より基材Fが供給され、ガイドローラ64を介して、プラズマ放電処理容器31内の電極間を片面接触（ロール電極25に接触している）の状態に搬送される。基材Fは搬送中に放電プラズマにより表面が放電処理されて、その表面に金属原子含有膜が形成され、その後にガイドローラ67を介して、次工程に搬送される。ここで、基材Fはロール電極25に接触していない面のみ放電処理がなされる。

【0044】

電源41より固定されている電極36に印加される電圧の値は適宜決定されるが、例えば、電圧が10V～10kV程度で、電源周波数は前述のように100kHzを越えて150MHz以下に調整される。

【0045】

本発明の金属原子含有膜の形成方法を実施するプラズマ放電処理装置としてはこれに限定されるものではなく、例えば図7に示すような、電極が平行平板型のプラズマ放電処理装置でもよい。

図7に示すプラズマ放電処理装置4は、上側電極7aが複数の平板電極7c、7c点...から構成され、これらが下側平板電極7bに上下に対向して設けられている。これら複数の電極7c、...間の隙間がそれぞれガス流路部8c、...とされ、ガス流路部8c、8c...にガス供給手段3から混合ガスを供給し、電極間でプラズマ状態とする。符号6は電源である。下側平板電極7bに、ガラス基板などの剛性の高い基材Lを載置しプラズマ処理により膜を形成する。

樹脂フィルムのような可撓性のある基材であれば、図1、図2に示したような電極を使用し、ガラス基板のような剛性の高い基材であれば図7のような平行平板型を利用すればよい。また、図7において上側平板電極が、下側平板電極7bのように板状に形成されていてもよい。

【0046】

本発明で用いられる基材の形状としては、樹脂からなるフィルム、より厚手のシート状・板状のもの、レンズ状等の立体形状のもの等、金属原子含有膜をその表面に形成できるのであれば特に限定はない。

基材を構成する材料についても特に限定されず、ガラス基板や金属基板なども好ましく用いることができるが、比較的低温で製膜することができるので樹脂フィルムを特に好適に使用できる。樹脂フィルムの膜厚としては10μm～1000μmのフィルムが好ましく用いられる。

【0047】

樹脂フィルムとして、具体的には、ポリエチレンテレフタレート（PET）、ポリエチレンナフタレート等のポリエステルフィルム、ポリエチレンフィルム、ポリプロピレンフィルム、セロファン、セルロースジアセテートフィルム、セルロースアセテートブチレートフィルム、セルロースアセテートプロピオネートフィルム、セルロースアセテートフタレートフィルム、セルローストリアセテート、セルロースナイトレート等のセルロースエステル類またはそれらの誘導体からなるフィルム、ポリ塩化ビニリデンフィルム、ポリビニルアルコールフィルム、エチレンビニルアルコールフィルム、シンジオタクティックポリスチレン系フィルム、ポリカーボネートフィルム、ノルボルネン樹脂系フィルム、ポリメチルペンテンフィルム、ポリエーテルケトンフィルム、ポリイミドフィルム、ポリエーテルスルホンフィルム、ポリスルホン系フィルム、ポリエーテルケトンイミドフィルム、ポリアミドフィルム、フッ素樹脂フィルム、ナイロンフィルム、ポリメチルメタクリレートフィルム、アクリルフィルムあるいはポリアリレート系フィルム等を挙げることができる。

。

【0048】

特にノルボルネン樹脂系フィルムは好ましく、具体的には、特開平3-14882号や特開平3-122137号などの公知の樹脂であり、ノルボルネン系単量体の開環重合体、その水素添加物、ノルボルネン系単量体の付加型重合体、ノルボルネン系単量体とオレフィンの付加型重合体などが挙げられる。中でもゼオノア（日本ゼオン（株）製）、ARTON（JSR（株）製）などの市販品を好ましく使用することができる。

ポリカーボネートとしては、ピュアエース（帝人（株）製）を好ましく使用できる。

【0049】

また、本発明に係る基材は、上記の記載に限定されず、有機／無機ハイブリッド基材も使用できる。有機／無機ハイブリッド基材とは、水素結合受容基を有するポリマーあるいは重合性モノマーと、金属アルコキシド等の反応性金属化合物とを加水分解重縮合させて得られるものである。

【0050】

前記ポリマーとしては、ポリビニルアルコール、ポリ酢酸ビニル、ポリビニルピロリドン、ポリイミド、ポリアミド、ポリカーボネイト、ポリ尿素、ポリエステル、ポリウレタン、ポリ（2-メチル-2-オキサゾリン）、ポリアクリルアミド、ポリ（N-イソプロピルアクリルアミド）、ポリ（ジメチルアクリルアミド）、ポリエーテルイミド、セルロースエステルなどが挙げられるが、この中ではセルロースエステルが好ましい。

前記重合性モノマーとしては、イソプレン、1,3-ブタジエン、p-シアノスチレン、p-メトキシスチレン、メタクリロニトリル、p-クロロスチレン、スチレン、 α -メチルスチレン、メチルメタクリレート、メチルビニルケトン、アクリロニトリル、メチルアクリレート、酢酸ビニル、エチレン、イソブテン、塩化ビニリデン、塩化ビニル、イソブチルエーテル、ジメチルアクリルアミドなどが挙げられる。

前記金属アルコキシドとしては、金属種が、珪素、ジルコニウム、チタン、ゲルマニウム等のアルコキシドが挙げられるが、この中では、珪素やチタンのアルコキシドが好ましい。

。

具体的な製法としては、特開2000-122038号公報を参考にして、合成することが可能である。

【0051】

上記で挙げた基材の金属原子含有膜が形成される面及びその反対面の少なくとも一方に、各種機能性膜、例えば、防眩層、クリアハードコート層、バックコート層、帯電防止層、反射防止膜、金属原子含有膜との接着性を向上させるための接着層などが形成されているものを用いることもできる。

【0052】

本発明においては、大気圧近傍の圧力下で金属原子含有膜を形成するが、その際の基材の温度は特に制限はない。基材としてガラスを用いる場合は500℃以下、樹脂フィルムを用いる場合は300℃以下が好ましい。

基材表面に、金属原子含有膜は、1nm～数百nm程度の厚さで形成される。

【0053】

本発明の金属原子含有膜の形成方法で用いるガスについて説明する。使用するガスは、基材上に設けたい膜の種類によって異なるが、基本的に、放電ガスと、膜を形成するためにプラズマ状態となる反応性ガスである。

上記放電ガスとは、周期表の第18属元素、具体的には、ヘリウム、ネオン、アルゴン、クリプトン、キセノン、ラドン、窒素等が挙げられるが、アルゴン、ヘリウム又は窒素が特に好ましく用いられる。放電ガスは、放電空間に供給されるガスの全量に対し90～99.9体積%含まれる。

【0054】

反応性ガスは、ガスの全量に対し、0.01～10体積%含有させることが好ましい。

反応性ガスは、放電空間でプラズマ状態となり、膜を形成する成分を含有するものであり

10

20

30

40

50

、有機金属化合物、有機化合物、無機化合物等である。水素化金属化合物、ハロゲン化金属化合物、水酸化金属化合物、過酸化金属化合物なども可能である。この中でも、有機金属化合物、有機化合物が好ましい。さらに、有機金属化合物としては、金属アルコキシド、アルキル化金属、金属錯体が好ましい。反応性ガスは、常温常圧で、気体、液体、固体いずれの状態であっても構わない。気体の場合は、そのまま放電空間に導入する。液体、固体の場合は、加熱、減圧、超音波照射等の手段により気化させて使用される。また、溶媒に混合・溶解させてもよく、このような溶媒は、プラズマ放電処理中において、分子状、原子状に分解される為、基材上への薄膜の形成、薄膜の組成などに対する影響は殆ど無視することが出来る。

【0055】

反応性ガスは、目的とする膜の用途により具体的には次のようなものが挙げられる。例えば、反応性ガスとして、ジnkアセチルアセトナート、トリエチルインジウム、トリメチルインジウム、ジエチル亜鉛、ジメチル亜鉛、エトラエチル錫、エトラメチル錫、二酢酸ジ-n-ブチル錫、テトラブチル錫、テトラオクチル錫などから選択された少なくとも1つの有機金属化合物を含むガスを用いて、導電性膜あるいは帯電防止膜、あるいは反射防止膜を形成することができる。

【0056】

また、珪素化合物またはチタン化合物を含有する反応性ガスを用いることにより、反射防止膜の低屈折率層または高屈折率層を設けることが出来る。

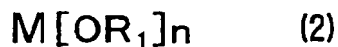
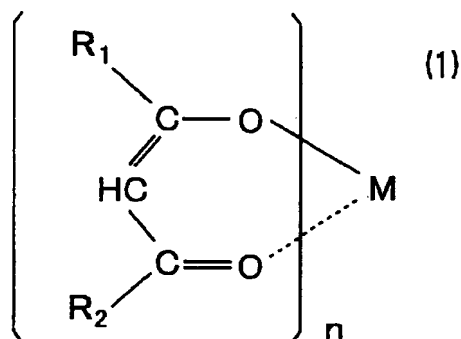
上記記載の珪素化合物としては、例えば、ジメチルシラン、テトラメチルシランなどの有機金属化合物、モノシラン、ジシランなどの金属水素化合物、二塩化シラン、三塩化シランなどの金属ハロゲン化合物、テトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン (TEOS)、ジメチルジエトキシシランなどのアルコキシシラン、オルガノシランなどを用いることができる。また、これらは適宜組み合わせる用いることが出来る。

上記記載のチタン化合物としては、テトラジメチルアミノチタンなどの有機金属化合物、モノチタン、ジチタンなどの金属水素化合物、二塩化チタン、三塩化チタン、四塩化チタンなどの金属ハロゲン化合物、テトラエトキシチタン、テトライソプロポキシチタン、テトラブトキシチタンなどの金属アルコキシドなどを用いることができる。

【0057】

特に金属原子含有膜として透明導電膜を形成する場合、有機金属化合物が好ましく用いられる。有機金属化合物の種類は問わないが、分子内に酸素を有する有機金属化合物が好ましく、特に β ジケトン金属錯体、金属アルコキシド、アルキル金属等の有機金属化合物が好ましく用いられる。より好ましくは以下の一般式(1)および(2)であらわされる化合物から選ばれる。これらの式中Mはインジウム、亜鉛、錫から選ばれる少なくとも1種類の金属で、nは整数である。またR1、R2は炭素数1から10までのアルキル基、少なくとも1つ以上のフッ素を含むフルオロアルキル基を示す。

【化3】



【0058】

この一般式で表される化合物の中で好ましい例は、インジウムヘキサフルオロペンタンジオネート、インジウムメチル（トリメチル）アセチルアセテート、インジウムアセチルアセトナート、インジウムイソプロポキシド、インジウムトリフルオロペンタンジオネート、トリス（2，2，6，6-テトラメチル-3，5-ヘプタンジオネート）インジウム、ジ-*n*-ブチルビス（2，4-ペンタンジオネート）スズ、ジ-*n*-ブチルジアセトキシスズ、ジ-*t*-ブチルジアセトキシスズ、テトライソプロポキシスズ、テトラブトキシスズ、ジンクアセチルアセトナート等を挙げることが出来る。

30

この中で特に、好ましいのはインジウムアセチルアセトナート、トリス（2，2，6，6-テトラメチル-3，5-ヘプタンジオネート）インジウム、ジンクアセチルアセトナート、ジ-*n*-ブチルジアセトキシスズである。

【0059】

本発明においては、これら分子内に少なくとも1つ以上の酸素原子を含有する有機金属化合物のほかに導電性を向上させるために行われるドーピング用のガスを用いることができる。ドーピングに用いられる反応性ガスとしては、例えば、アルミニウムイソプロポキシド、ニッケルアセチルアセトナート、マンガンアセチルアセトナート、ボロンイソプロポキシド、*n*-ブトキシアンチモン、トリ-*n*-ブチルアンチモン、ジ-*n*-ブチルビス（2，4-ペンタンジオネート）スズ、ジ-*n*-ブチルジアセトキシスズ、ジ-*t*-ブチルジアセトキシスズ、テトライソプロポキシスズ、テトラブトキシスズ、テトラブチルスズ、ジンクアセチルアセトナート、6フッ化プロピレン、8フッ化シクロブタン、4フッ化メタン等を挙げることができる。

40

【0060】

金属原子含有膜が透明導電膜であるとき、主成分として用いられる反応性ガスとドーピングを目的に少量用いられる反応性ガスの量比は、成膜する透明導電膜の種類により異なる。

酸化インジウムにスズをドーピングして得られるITO膜においては、得られるITO膜

50

の In/Sn の原子数比が $100/0.1 \sim 100/15$ の範囲になるように反応性ガス量を調整する。好ましくは、 $100/0.5 \sim 100/10$ の範囲になるよう調整する。酸化錫にフッ素をドーピングして得られる透明導電膜 (FTO 膜という) においては、得られた FTO 膜の Sn/F の原子数比が $100/0.01 \sim 100/50$ の範囲になるよう反応性ガスの量比を調整する。

$\text{In}_2\text{O}_3-\text{ZnO}$ 系アモルファス透明導電膜においては、 In/Zn の原子数比が $100/50 \sim 100/5$ の範囲になるよう反応性ガスの量比を調整する。なお、 In/Sn 、 Sn/F 、 In/Zn の原子数比は XPS 測定により求めることができる。

【0061】

更に、透明導電膜の抵抗値を調整する為に反応性ガスを追加することも可能である。透明導電膜の抵抗値を調整する為に用いる反応性ガスとしては、例えば、チタントリイソプロポキシド、テトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、ヘキサメチルジシロキサン等を挙げることができる。

【0062】

さらに本発明の金属原子含有膜は、膜質を良好なものとするため水素原子を含み、そのために、 H を含む化合物、水 (水蒸気)、水素及び硫化水素などの還元性ガスを反応性ガスとして含むことが好ましい。

特に透明導電膜においては、透明導電膜の構成元素を含む反応ガスの他に、水や還元性ガスを反応ガスとして用いることで、後述するように、適度に水素を含み、高い電導性と大きなエッチング速度を有する透明導電膜の製造が可能となった。反応ガス中に混入する水の量は混合ガス中 0.0001 から 10% の範囲にあることが好ましい。より好ましくは 0.001 から 1% の範囲にあることが好ましい。

【0063】

また、目的とする金属原子含有膜の種類に応じて、放電空間に導入するガス中に酸素、オゾン、過酸化水素、二酸化炭素、一酸化炭素、水素、硫化水素、窒素、一酸化窒素、二酸化窒素から選択される成分を $0.01 \sim 5$ 体積% 含有させることにより、反応が促進され、且つ、緻密で良質な薄膜を形成することができる。

【0064】

更に本発明においては大気圧近傍の圧力下で金属原子含有膜を形成した後、熱を加え、特性を調整することも可能である。熱処理の温度としては $50 \sim 300^\circ\text{C}$ の範囲が好ましい。好ましくは 100 から 200°C の範囲である。加熱の雰囲気も特に制限はない。空気雰囲気、水素などの還元性ガスを含む還元雰囲気、酸素などの酸化性ガスを含有するような酸化雰囲気、あるいは真空、放電ガス雰囲気下のうちから膜の種類や用途などに応じて適宜選択することが可能である。還元、酸化雰囲気をとる場合、還元性ガス、酸化性ガスを希ガスや窒素などの放電ガスで希釈して用いることが好ましい。このような場合、還元性ガス、酸化性ガスの濃度はガス全体の 0.01 から 5% が好ましく、より好ましくは 0.1 から 3% である。

【0065】

次に、上記の方法で形成した金属原子含有膜について説明する。

本発明の大気圧プラズマ法を利用した方法で形成した金属原子含有膜は、動的二次イオン質量分析 (ダイナミック SIMS) により得られた水素濃度を H とし、主な金属由来の金属原子濃度を M とした場合に、 H/M 値の膜厚方向における変動係数が 5% 以内であることを特徴とする。膜の用途によっては、さらに変動係数が 3% 以内、あるいは 1% 以内であることが好ましい。

このように、 H/M 値の膜厚方向における変動係数が 5% 以内であることは、すなわち、膜が厚さ方向において均質であるということになる。

【0066】

ここで、ダイナミック SIMS について説明する。ダイナミック SIMS に関しては表面科学会編実用表面分析二次イオン質量分析 (2001 年、丸善) を参照することができる。

本実施の形態において好ましいダイナミックSIMS測定の場合は以下の通りである。

装置：Physical Electronics社製ADEPT1010あるいは6300型2次イオン質量分析装置

一次イオン：Cs

一次イオンエネルギー：5.0 KeV

一次イオン電流：200 nA

一次イオン照射面積：600 μ m角

二次イオン取り込み割合：25%

二次イオン極性：Negative

検出二次イオン種：H⁻及びM⁻

10

【0067】

上記条件で金属原子含有膜の深さ方向に関してスパッタリングを行いつつ質量分析を行う。得られたデプスプロファイルから水素濃度Hと主たる金属由来の金属原子濃度Mの強度比H/Mを求める。尚、測定点は100 nmに対し50点以上、より好ましくは75点以上の測定を行う事が好ましい。深さ方向にたいしてH/M比を求めた後、深さ方向の15～85%についてH/M比の平均と相対標準偏差を求め、相対標準偏差を平均で除して100倍し、H/M比の変動係数、すなわちばらつきを求める。

【0068】

また、上記のような変動係数の特徴を有する本発明の金属原子含有膜は、前記H/M値が0.001～50で、より好ましくは0.01～20である。この場合もダイナミックSIMSを用いて深さ方向に関して上記条件で測定した結果を基にH/M比を求め、深さ方向の15～85%についてH/M比の平均をH/M比と定義する。

20

【0069】

また、動的二次イオン質量分析により得られる水素濃度は、0.001～10原子%、より好ましくは0.01～5原子%が好ましく、より好ましくは0.5～1原子%が好ましい。水素濃度の評価もダイナミックSIMSで行う事が好ましい。

測定条件は上記の通りである。実際にはまず、基準となる金属原子含有膜中の水素濃度をラザフォード後方散乱分光法により求め、この基準品のダイナミックSIMS測定を行い、検出される水素イオンの強度を基に相対感度係数を決定し、ついで実際に用いる金属原子含有膜についてダイナミックSIMS測定を行い、その測定から得られた信号強度と先に求めた相対感度係数を用いて、試料中の水素濃度を算出する。尚、本発明における水素濃度は金属原子含有膜の全厚さ方向にわたってもとめる、いわゆるデプスプロファイルを行い、金属原子含有膜の15～85%深さの平均を水素濃度と規定する。

30

【0070】

また、金属原子含有膜を構成する金属としては、特に限定されないが、Li, Be, B, Na, Mg, Al, Si, K, Ca, Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Ga, Ge, Rb, Sr, Y, Zr, Nb, Mo, Cd, In, Ir, Sn, Sb, Cs, Ba, La, Hf, Ta, W, Tl, Pb, Bi, Ce, Pr, Nd, Pm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Luなどの多様な金属が挙げられる。

40

【0071】

金属原子含有膜として、より具体的には、金属酸化物、金属窒化物、金属炭化物、金属ホウ素化物を挙げることができる。

【0072】

本発明では上述の形成方法に従い、特に透明導電膜として良質の膜を得ることができる。例えば、Pt、Au、Ag、Cu等の金属薄膜、ドーパントによる複合酸化物膜も含む各種金属酸化物、非酸化物（カルコゲナイド、LaB₆、TiN、TiC）などをあげることができる。

この中でも、酸化インジウム膜（In₂O₃）、酸化スズ膜（SnO₂）、酸化亜鉛膜（ZnO₂）、Fドーパ型酸化スズ膜（SnO₂:F）、Alドーパ型酸化亜鉛膜（ZnO

50

:AL)、Sbドープ型酸化スズ膜($\text{SnO}_2:\text{Sb}$)、 $\text{In}_2\text{O}_3:\text{Sn}$ 膜(ITO)、 $\text{In}_2\text{O}_3:\text{Zn}$ 膜(IZO)といった金属酸化物を主成分とする透明導電膜を好適に形成することができる。本発明であれば、これら金属酸化物からなる透明導電膜として、比抵抗値が $1 \times 10^{-1} \Omega \cdot \text{cm}$ 以下という、良好な導電性を有する膜が得られる。

【0073】

金属原子含有膜を透明導電膜として用いる場合、電極用に所定形状にパターンニングして用いることもできる。この場合、パターンは、大気圧プラズマ法による製膜時にマスクなど設けて形成してもよいし、製膜後にマスクを介してエッチングするなどにより形成してもよい。

【0074】

また、本発明の金属原子含有膜は、反応性ガスとして有機物を用いる場合、微量の炭素を含有する場合がある。その場合の炭素含有率は、0.001~5.0原子数濃度、特に0.01~3原子数濃度の範囲内にあることが好ましい。わずかに含有することで、膜に柔軟性を与え基材との密着性が向上するので好ましく、ただし5重量%を超えて含有すると、膜の屈折率などの物性が経時的に変化することがあり、好ましくない。

この炭素含有率は、主に電源の周波数と供給電力に依存し、電極に印加する電圧の高周波数が高いほど、及び供給電力が大きくなるほど少なくなる。また、混合ガス中に水素ガスを注入すると炭素原子が消費されやすくなり、膜中の含有量を減らすことができ、これによっても制御できる。

【0075】

金属原子含有膜の用途としては、前記透明導電膜の他に、例えば、電極膜、誘電体保護膜、半導体膜、エレクトロクロミック膜、蛍光膜、超伝導膜、誘電体膜、太陽電池膜、反射防止膜、耐摩耗性膜、光学干渉膜、反射膜、帯電防止膜、導電膜、防汚膜、ハードコート膜、下引き膜、バリア膜、電磁波遮蔽膜、赤外線遮蔽膜、紫外線吸収膜、潤滑膜、形状記憶膜、磁気記録膜、発光素子膜、生体適合膜、耐食性膜、触媒膜、ガスセンサ膜、装飾膜のいずれかを挙げることができる。

【0076】

そして、本発明では、上記基材と、基材の表面に形成されている上記に挙げた各種機能膜としての金属原子含有膜とを有する金属原子含有膜材料を提供する。特に基材として透明な樹脂フィルムであって、タッチパネル用フィルム基材、液晶素子プラスチック基板、有機エレクトロルミネセンス素子プラスチック基板、プラズマディスプレイパネル用電磁遮蔽フィルム、電子ペーパー用フィルム基板のいずれかを用いれば、このような基板に必要な各種金属原子含有膜を形成することで、それぞれデバイスに好適に応用できる。

【0077】

【実施例】

以下、本発明を具体的な実施例により説明するが、本発明はこれら実施例に限定されるものではない。

各実施例では、金属原子含有膜の膜厚は約100nmである。

【0078】

(1) ガラス基板へのITOの形成

ここでは、基材としてガラス基板を用い、該基板にITOを形成した。

実施例101

まず、アルカリバリアコートとして膜厚約50nmのシリカ膜が形成されたガラス基板(50mm×50mm×1mm)を用意した。プラズマ放電処理装置としては図7に示したような平行平板型のものを用い、前記ガラス基板を電極間に載置した。

電極は、以下の物を用いた。下側平板電極7aとしては200mm×200mm×2mmのステンレス板に高密度、高密着性のアルミナ溶射膜を被覆し、その後、テトラメトキシシランを酢酸エチルで希釈した溶液を塗布乾燥後、紫外線照射により硬化させ封孔処理を施したものを用意した。このようにして被覆した誘電体表面を研磨し、平滑にして、 R_{max} が5 μm となるように加工した。このように電極を作製し、アース(接地)した。

一方、印加電極としては、上記同様の誘電体を同条件にて被覆したものを複数作製し、対向する電極群とした。

【0079】

また、プラズマ発生に用いる電源は日本電子（株）製高周波電源JRF-10000であり、周波数13.56MHzの電圧で且つ 5 W/cm^2 の電力を供給した。

電極間に以下の組成の混合ガスを流した。

放電ガス：ヘリウム 98.74体積%

反応性ガス1：水 0.01体積%

反応性ガス2：インジウムアセチルアセトナト（In(AcAc)と略す）1.2体積%

反応性ガス3：ジブチル錫ジアセテート（DBDTAと略す）0.05体積%

上記プラズマ発生条件で上記混合ガスをプラズマ化し、大気圧プラズマ法により、ガラス基板に錫ドーパ型酸化インジウム（ITO）膜を作製した。

【0080】

実施例101で得られたITO膜について、次のように評価を行った。

<透過率>

JIS-R-1635に従い、日立製作所製分光光度計U-4000型を用いて測定を行った。試験光の波長は550nmとした。

<製膜速度>

膜厚はPhotol社製FE-3000反射分光膜厚計により測定し、得られた膜厚をプラズマ処理時間で除したものを製膜速度とした。

<抵抗率>

JIS-R-1637に従い、四端子法により求めた。なお、測定には三菱化学製ロレスターGP、MCP-T600を用いた。

<H/M比の変動係数(%)の測定>

前述の方法で測定した。

<膜中の水素濃度(atom%)の測定>

前述の方法で測定した。

【0081】

<炭素含有率の測定>

炭素含有率は、XPS表面分析装置を用いてその値を測定した。XPS表面分析装置としては、特に限定なく、いかなる機種も使用することができるが、本実施例においてはVGサイエンティフィックス社製ESCALAB-200Rを用いた。X線アノードにはMgを用い、出力600W（加速電圧15kV、エミッション電流40mA）で測定した。エネルギー分解能は、清浄なAg3d5/2ピークの半値幅で規定したとき、1.5~1.7eVとなるように設定した。

測定をおこなう前に、汚染による影響を除くために、薄膜の膜厚の10~20%の厚さに相当する表面層をエッチング除去する必要がある。表面層の除去には、希ガスイオンが利用できるイオン銃を用いることが好ましく、イオン種としては、He、Ne、Ar、Xe、Krなどが利用できる。本測定においては、Arイオンエッチングを用いて表面層を除去した。

【0082】

まず、結合エネルギー0eVから1100eVの範囲を、データ取り込み間隔1.0eVで測定し、いかなる元素が検出されるかを求めた。

次に、検出された、エッチングイオン種を除く全ての元素について、データの取り込み間隔を0.2eVとして、その最大強度を与える光電子ピークについてナロースキャンをおこない、各元素のスペクトルを測定した。得られたスペクトルは、測定装置、あるいは、コンピュータの違いによる含有率算出結果の違いを生じせしめなくするために、VAMAS-SCA-JAPAN製のCOMMON DATA PROCESSING SYSTEM（Ver. 2.3以降が好ましい）上に転送した後、同ソフトで処理をおこない

10

20

30

40

50

、炭素含有率の値を原子数濃度 (atomic concentration: at%) として求めた。錫とインジウムの比 (In/Sn 比) も、上記結果から得られた原子数濃度の比とした。

【0083】

定量処理をおこなう前に、各元素について Count Scale のキャリブレーションをおこない、5 ポイントのスムージング処理をおこなった。定量処理では、バックグラウンドを除去したピークエリア強度 (cps * eV) を用いた。バックグラウンド処理には、Shirley による方法を用いた。Shirley 法については、D. A. Shirley, Phys. Rev., B5, 4709 (1972) を参考にすることができる。

【0084】

<劣化試験>

ITO 膜が積層されたガラス基板を縦横 10 cm の長さに切断した。この試料について室温 25℃ 相対湿度 50% における表面抵抗を三菱化学製ロスター GP、MCP-T600 を用いて測定した。この表面抵抗値を R0 とする。このフィルムを温度 80℃ 相対湿度 40% の恒温恒湿槽で 1 週間処理し、再度表面抵抗値を測定した。この値を R とし、R/R0 の比を求めた。この比は 1 に近い方が好ましい。

【0085】

<エッチング特性>

水：濃塩酸：40% FeCl₃ を 81：8：7 重量% で混合したエッチング液を 30℃ に加温し、その中に ITO 膜を形成した試料を浸し、膜の除去を目視によって評価した。1 分以内に ITO 膜が除去できるものを○、1 分以上浸して除去できるものを△、3 分浸しても残さが残るものを×とした。

【0086】

実施例 101 について、図 8 の図表の上段に製膜条件を、下段に評価結果をまとめて示した。

実施例 101 に対して、以下の一部の条件のみ変更して、実施例 102～107 において ITO 膜を形成した。実施例 102 と実施例 103 は、放電ガスと水の割合を変更した。実施例 105、106 は、水素源として水素ガスを所定割合ずつ用いた。

【0087】

実施例 104 は、実施例 101～103 に対して H₂O を加えないで製膜した。実施例 107 は、水素源となるガスを混合せず、代わりに酸素を用いた。さらに、各実施例に対する比較として比較例 101～103 の条件で ITO 膜を形成した。製膜条件及び評価結果を合わせて図 8 に示した。

【0088】

比較例 101～103 は大気圧プラズマ法ではない方法で製膜したものである。

比較例 101 は、スパッタ法で製膜した。実施例 101 で用いたガラス基材を DC マグネトロンスパッタ装置に装着し、真空槽内を 1×10^{-5} torr 以下まで減圧した。尚、スパッタリングターゲットは酸化インジウム：酸化錫 95：5 の組成のものを用いた。この後、アルゴンガスと酸素ガスとの混合ガスを (Ar：O₂ = 1000：3) を 1×10^{-3} Pa となるまで導入し、スパッタ出力 100 W、基板温度 100℃ にて製膜を行い、評価を行った。

比較例 102 は、2-メトキシメタノール 22.2 g にモノエタノールアミン 0.4 g と酢酸インジウム 3.8 g、Sn(OC₄H₉) 0.16 g を添加し、10 分間攪拌混合した。この液に実施例 101 で用いたものと同じガラス基材を 1.2 cm/分の速度でディップコートした。コーティングの後、電気炉中 500℃ で 1 時間加熱しガラス基材上に ITO 膜を形成した。

比較例 103 は、ディップコート液として京都エレクトクス (株) 製有機 ITO ペースト ニューフロコート EC-1 を用いたこと以外は比較例 104 と同様にしてガラス基材上に ITO 膜を形成した。

【0089】

10

20

30

40

50

図8の結果から分かるように、本発明の実施例101～105で得られたITO膜は、ダイナミックSIMSによるH/M比の変動係数は最大でも3.6%で、膜の組成が厚さ方向において安定している。そのため劣化試験でも2以下であり劣化しにくく耐久性の点で優れている。

一方、比較例101～103はいずれも変動係数が大きく、特に塗布法で得られた膜の組成の厚さ方向のばらつきが大きく膜質が均質でないことが分かる。劣化試験でも、比較例はいずれも3.8以上であり、すぐに劣化し耐久性が低い。

【0090】

また、抵抗率では、実施例はいずれもほぼ 2×10^{-4} ($\Omega \cdot \text{cm}$)であり小さな値であり、逆に言えば導電性が大きい。これに対して比較例では抵抗率が大きく、塗布法(比較例4, 5)では非常に大きく、導電性の点で劣る。

エッチング速度の点でも、実施例101～107の方が比較例101～103より速い。さらに、透過率の点でも、実施例101～107はいずれも90%に達しているのに対し、比較例はより低い。

製膜速度について、従来主流のスパッタ法の比較例103と比較すると、本発明の実施例101～107の方が大きく、速く膜を生成することができる。

炭素含有率についても、実施例101～107については確実に本発明の許容する範囲内の値となる。

以上のように、本発明に係る実施例は多くの点で、比較例よりも優れた結果を出している。

【0091】

特に、本発明の金属原子含有膜には水素が含まれることからITOのような導電膜については、以下のような理由により、導電性とエッチング性の両方について良好な値を得ることができると考えている。

ITOなどの透明導電膜は、現在、様々な多くの表示装置や電子製品に電極として使用されており、多くの場合、所定形状にパターニングされる。パターニングはフォトリソグラフィ法により行われることが多く、導通を必要としない部分はエッチングにより溶解、除去される。よって、エッチング液に対する溶解の速さが重要となる。

一方、導電膜である以上、高い導電性が必要とされるが、導電性はその結晶性と深い関係にあることは周知の事実であり、具体的には、酸化物では結晶性が高い方が良好な伝導性を有するが、エッチング速度は遅くなる。高い導電性を維持しつつエッチング速度を早くするために水素を混合するすることが古くから検討されている。

【0092】

水素は成膜中における透明導電膜の結晶化を妨げる効果があり、その効果により結晶性を有する透明導電膜に比べて加工性に優れた非晶質性を有する透明導電膜を得ることができる。また、水素原子は透明導電膜を構成する他の原子のダングリングボンド(未結合手)を補償する。そのため、ダングリングボンドにトラップされる電子が減少し、透明導電膜の導電性を向上させることができる。

これまでは、十分な導電性とエッチング速度の両方を充たす技術は開発されていない。しかし、本発明の水素源を導入した大気圧プラズマ法であれば、上記のように、導電性とエッチング性の両方の点で優れている膜を形成することができる。

【0093】

(2) ガラス基板へのITOの形成(プラズマ発生条件の変更による違い)

実施例201～205は、いずれも本発明の大気圧プラズマ法でITO膜を形成した。実施例201～204は前述の実施例101とほぼ同様であるが、プラズマ発生条件をそれぞれ変更した。実施例205はプラズマ処理の際の水素ガスの割合を0.5%としたうえに、プラズマ処理後、空气中150℃に保った熱風乾燥機により加熱処理を行った。

比較例201及び202は、電源を10kHz(ハイデン研究所製PHF-4K)に変更し、放電出力を0.8W/cm²にした以外は同様にして、大気圧プラズマ法にて、ITO膜を形成した。

【0094】

実施例201～205及び比較例201、202についても実施例101同様に評価した。図9の図表の上段に製膜条件を、下段に評価結果をまとめた。

図9の結果からは、周波数や印加電力などを変えても、図8の実施例101～107同様の結果が得られた。また、実施例205のように水素ガスの割合を増やしてさらに加熱処理したものは、抵抗率（導電性）、H/M比変動係数、劣化試験、エッチング速度のいずれもかなり良い結果が得られ、膜質がかなりよいものが形成できたことが分かった。

周波数10kHz、印加電力0.8W/cm²のプラズマ発生条件で製膜した比較例201、202では、図9の結果から分かるように、全ての評価項目で実施例201～205よりも悪く、特に抵抗率は1桁悪く、膜質や導電性の点で劣る膜が得られた。また、パワーが弱いことから製膜速度もやや遅くなった。

【0095】

(3) 樹脂フィルム基材へのITOの形成

実施例401～404では、基材として樹脂フィルムを用い、図6のプラズマ放電処理装置中において製膜した。図10の図表の上段に、プラズマ条件、ガス条件を含む製膜条件をまとめ、下段に製膜速度、透過率、抵抗率、H/M比変動係数、劣化試験、エッチング試験の結果を示した。これらの評価は実施例101等と同様に行った。

実施例401は、基材としてARTONフィルム（JSR製、厚さ100μm）を用いた。実施例402は、基材としてゼオノアZF16（日本ゼオン製、厚さ100μm）を用いた。実施例403は、基材としてピュアエース（帝人製、厚さ100μm）を用いた。実施例404は、基材として、周知の流延法で形成したトリアセチルセルロース（TAC、100μm）を用いた。

【0096】

図10から分かるように、実施例401～404のいずれも図8の実施例1～5と比較して同等あるいは超える良好な評価結果が得られた。特に、H/M比変動係数、劣化試験では優れ、均質で耐久性の高い膜が得られたことが分かった。

【0097】

(4) PET基材へのSiO₂の形成

以下の実施例501～504では、基材としてPET基板を用い、該基板にガスバリア膜としてSiO₂膜を形成した。プラズマ放電処理装置としては実施例101同様の平行平板型のものを用い、前記PET基板を電極間に載置した。

【0098】

また、プラズマ発生に用いる電源は日本電子（株）製高周波電源JRF-10000であり、周波数13.56MHzの電圧で且つ5W/cm²の電力を供給した。

比較例501は、電源を10kHz（ハイデン研究所製PHF-4K）に変更し、放電出力を0.8W/cm²にした以外は同様にして、大気圧プラズマ法にて、ITO膜を形成した。

ガスの成分及び割合は図11の上段に示した。このうち、TEOSはテトラエトキシシランである。

PET基板上に上記混合ガス、プラズマ発生条件により大気圧プラズマ処理を行い、SiO₂膜を作製した。

【0099】

得られたSiO₂膜について次のようにH/M比、ガスバリア性、劣化試験について評価した。各評価は次のように行った。

<H/M比>

前述で述べた方法に従った。

<ガスバリア性>

酸素透過度をもってガスバリア性の指標とした。測定は、MOCION社製オキシトラン2/20型を用いて、40℃90%RHの環境下で測定した。

<劣化試験>

作製したフィルムから2試料採取し、一方について前記ガスバリア試験を行い、得られたガス透過性の値をG0とする。他方の試料を80℃90%RHの環境下で1週間保存し、同様にガス透過性を測定した。この値をGとする。G/G0を求め、この値を劣化の目安とした。劣化が激しいほど値が大きいことを意味する。

【0100】

図11の上段に製膜条件をまとめ、下段に評価結果をまとめた。図11の結果から分かるように、実施例501～504で得られた膜は、酸素透過度が低くガスバリア性が高く、劣化試験を経てもあまり酸素透過度が変わらず、耐久性が高い。これに対し、比較例501では、実施例と比較すると、ガスバリア性については、わずかに劣る程度であるものの、劣化試験ではかなり悪くなり耐久性の点で劣るものであった。

10

【0101】

【発明の効果】

本発明の請求項1に記載の金属原子含有膜によれば、動的二次イオン質量分析により得られた水素濃度のピーク値をHとし、主な金属由来の金属原子濃度のピーク値をMとした場合に、H/M値の膜厚方向における変動係数が5%以内であることから、厚さ方向における膜質の組成が均質であり、引いては耐久性が高く、また、膜質が均質で良質であるので機能も高い膜となる。

【0102】

請求項15に記載の発明におけるハイパワーの大気圧プラズマ法であれば、高密度のプラズマが均一に発生し、これにより請求項1～10に記載の均質で良好な金属原子含有膜を形成することができる。また、真空容器による従来の製膜法よりも、簡単な設備や容器で済むのでコストが低い。さらに、工程ごとに真空を解除したり排気するといった作業を繰り返す必要がないので、作業効率も高い。また、比較的簡単な設備で済むということは、容器や基材の搬入方法などを工夫することで大型の基板や長尺な基材に対しても膜を形成することができ、生産性が高い。

20

さらに、大気圧プラズマ法であれば、真空プラズマ法よりもプラズマ密度が高いので速く製膜することができ、その点でも生産性が高い。

また、プラズマ状態で製膜するので、特に加熱などしなくても製膜可能で、ガラスなどの無機基板に加えて、熱に弱い樹脂フィルムやプラスチック基板にも製膜できる。

【図面の簡単な説明】

30

【図1】本発明の金属原子含有膜の形成方法に用いられるプラズマ放電処理装置に設置されるプラズマ放電処理容器の一例を示す概略図である。

【図2】本発明の金属原子含有膜の形成方法に用いられるプラズマ放電処理装置に設置されるプラズマ放電処理容器の他の例を示す概略図である。

【図3】図1及び図2のプラズマ放電処理容器に用いられるロール電極の一例を示す概略図である。

【図4】図1及び図2のプラズマ放電処理容器に用いられる円筒形状の固定電極の一例を示す概略図である。

【図5】図1及び図2のプラズマ放電処理容器に用いられる角柱形状の固定電極の一例を示す概略図である。

40

【図6】本発明の金属原子含有膜の形成方法に用いられるプラズマ放電処理装置の一例を示す概略図である。

【図7】本発明の金属原子含有膜の形成方法に用いられるプラズマ放電処理装置の他の例を示す概略図である。

【図8】本発明の実施例の結果をまとめた図表である。

【図9】本発明の実施例の結果をまとめた図表である。

【図10】本発明の実施例の結果をまとめた図表である。

【図11】本発明の実施例の結果をまとめた図表である。

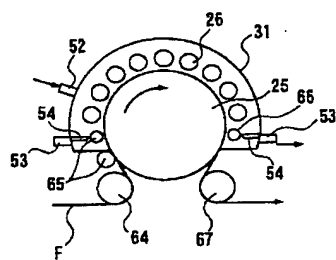
【符号の説明】

4 プラズマ放電処理装置

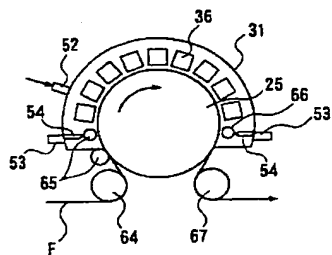
50

- 6 電源
 7 a 上側電極
 7 b 下側平板電極
 25、25 c ロール電極
 26、26 c、36、36 c 固定電極
 31 プラズマ放電処理容器
 41 電源
 50 プラズマ放電処理装置
 F 基材
 L 基材

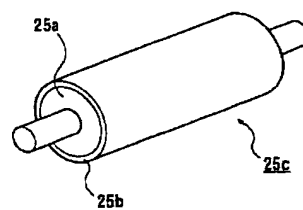
【図 1】



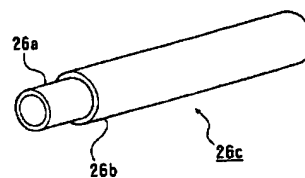
【図 2】



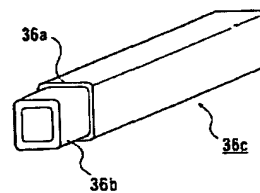
【図 3】



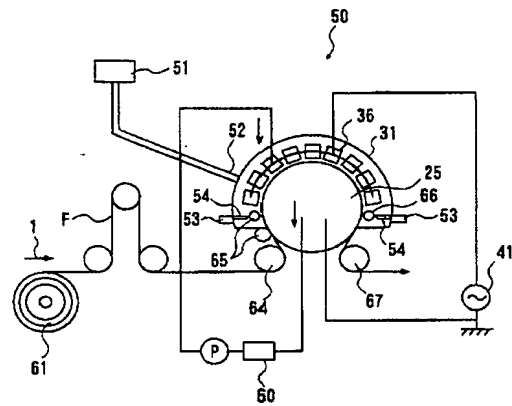
【図 4】



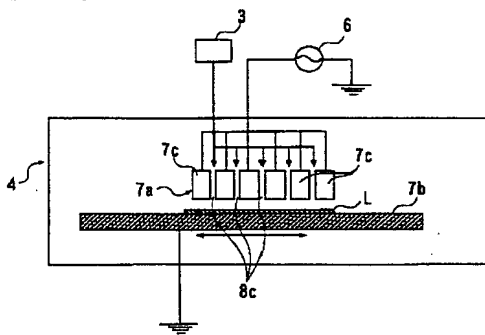
【図 5】



【図 6】



【図 7】



【図 9】

実施例	基材	不活性ガス			反応ガス 1			反応ガス 2			反応ガス 3			電圧 V/cm ²	電流 mA/cm ²	電力 W/cm ²
		種類	流量 (体積 %)	流量 (mmol/min)	種類	流量 (体積 %)	流量 (mmol/min)	種類	流量 (体積 %)	流量 (mmol/min)	種類	流量 (体積 %)	流量 (mmol/min)			
実施例 201	ARTON	He	98.70	0.05	H ₂ O	0.05	0.05	H ₂ O	0.05	0.05	DBDTA	0.05	0.05	0.2	8	8
実施例 202	ARTON	He	98.70	0.05	H ₂ O	0.05	0.05	H ₂ O	0.05	0.05	DBDTA	0.05	0.05	0.2	8	8
実施例 203	ARTON	He	98.70	0.05	H ₂ O	0.05	0.05	H ₂ O	0.05	0.05	DBDTA	0.05	0.05	0.2	8	8
実施例 204	ARTON	He	98.70	0.05	H ₂ O	0.05	0.05	H ₂ O	0.05	0.05	DBDTA	0.05	0.05	0.2	8	8
実施例 205	ARTON	He	98.70	0.05	H ₂ O	0.05	0.05	H ₂ O	0.05	0.05	DBDTA	0.05	0.05	0.2	8	8
比較例 201	ARTON	He	98.70	0.05	H ₂ O	0.05	0.05	H ₂ O	0.05	0.05	DBDTA	0.05	0.05	0.2	8	8
比較例 202	ARTON	He	98.70	0.05	H ₂ O	0.05	0.05	H ₂ O	0.05	0.05	DBDTA	0.05	0.05	0.2	8	8

【図 8】

実施例	基材	不活性ガス			反応ガス 1			反応ガス 2			反応ガス 3			電圧 V/cm ²	電流 mA/cm ²	電力 W/cm ²
		種類	流量 (体積 %)	流量 (mmol/min)	種類	流量 (体積 %)	流量 (mmol/min)	種類	流量 (体積 %)	流量 (mmol/min)	種類	流量 (体積 %)	流量 (mmol/min)			
実施例 101	ARTON	He	98.74	0.01	H ₂ O	0.01	0.01	H ₂ O	0.01	0.01	DBDTA	0.01	0.01	0.05	5	5
実施例 102	ARTON	He	98.74	0.01	H ₂ O	0.01	0.01	H ₂ O	0.01	0.01	DBDTA	0.01	0.01	0.05	5	5
実施例 103	ARTON	He	98.74	0.01	H ₂ O	0.01	0.01	H ₂ O	0.01	0.01	DBDTA	0.01	0.01	0.05	5	5
実施例 104	ARTON	He	98.74	0.01	H ₂ O	0.01	0.01	H ₂ O	0.01	0.01	DBDTA	0.01	0.01	0.05	5	5
実施例 105	ARTON	He	98.74	0.01	H ₂ O	0.01	0.01	H ₂ O	0.01	0.01	DBDTA	0.01	0.01	0.05	5	5
実施例 106	ARTON	He	98.74	0.01	H ₂ O	0.01	0.01	H ₂ O	0.01	0.01	DBDTA	0.01	0.01	0.05	5	5
実施例 107	ARTON	He	98.74	0.01	H ₂ O	0.01	0.01	H ₂ O	0.01	0.01	DBDTA	0.01	0.01	0.05	5	5
比較例 101	ARTON	He	98.74	0.01	H ₂ O	0.01	0.01	H ₂ O	0.01	0.01	DBDTA	0.01	0.01	0.05	5	5
比較例 102	ARTON	He	98.74	0.01	H ₂ O	0.01	0.01	H ₂ O	0.01	0.01	DBDTA	0.01	0.01	0.05	5	5

【図 10】

実施例	基材	不活性ガス			反応ガス 1			反応ガス 2			反応ガス 3			電圧 V/cm ²	電流 mA/cm ²	電力 W/cm ²
		種類	流量 (体積 %)	流量 (mmol/min)	種類	流量 (体積 %)	流量 (mmol/min)	種類	流量 (体積 %)	流量 (mmol/min)	種類	流量 (体積 %)	流量 (mmol/min)			
実施例 401	ARTON	He	98.74	0.01	H ₂ O	0.01	0.01	H ₂ O	0.01	0.01	DBDTA	0.01	0.01	0.05	5	5
実施例 402	ARTON	He	98.74	0.01	H ₂ O	0.01	0.01	H ₂ O	0.01	0.01	DBDTA	0.01	0.01	0.05	5	5
実施例 403	ARTON	He	98.74	0.01	H ₂ O	0.01	0.01	H ₂ O	0.01	0.01	DBDTA	0.01	0.01	0.05	5	5
実施例 404	ARTON	He	98.74	0.01	H ₂ O	0.01	0.01	H ₂ O	0.01	0.01	DBDTA	0.01	0.01	0.05	5	5

実施例	基材	不活性ガス			反応ガス 1			反応ガス 2			反応ガス 3			電圧 V/cm ²	電流 mA/cm ²	電力 W/cm ²
		種類	流量 (体積 %)	流量 (mmol/min)	種類	流量 (体積 %)	流量 (mmol/min)	種類	流量 (体積 %)	流量 (mmol/min)	種類	流量 (体積 %)	流量 (mmol/min)			
実施例 401	ARTON	He	98.74	0.01	H ₂ O	0.01	0.01	H ₂ O	0.01	0.01	DBDTA	0.01	0.01	0.05	5	5
実施例 402	ARTON	He	98.74	0.01	H ₂ O	0.01	0.01	H ₂ O	0.01	0.01	DBDTA	0.01	0.01	0.05	5	5
実施例 403	ARTON	He	98.74	0.01	H ₂ O	0.01	0.01	H ₂ O	0.01	0.01	DBDTA	0.01	0.01	0.05	5	5
実施例 404	ARTON	He	98.74	0.01	H ₂ O	0.01	0.01	H ₂ O	0.01	0.01	DBDTA	0.01	0.01	0.05	5	5

* 検出限界以下

【 図 1 1 】

	基材	不活性ガス		反応ガス1		反応ガス2		電圧 V/Hz	電力 W/cm ²
		種類	流量 (体積%)	種類	流量	種類	流量		
実施例 501	PET	Ar	83.75	H ₂	1.5	TEOS	0.25	13.58	5
実施例 502	PET	Ar	87.75	H ₂	2	TEOS	0.25	13.58	5
実施例 503	PET	Ar	88.25	H ₂	0.5	TEOS	0.25	13.58	5
実施例 504	PET	Ar	88.25	H ₂	0.1	TEOS	0.25	13.58	5
比較例 501	PET	Ar	88.25	O ₂	1.5	TEOS	0.25	10kHc	0.8

	H/M 比	ガス入り特性 sec/m ² ・250w・atm	多化以降 (atm・at)
実施例 501	0.8	0.2	1.2
実施例 502	1.8	0.6	1.4
実施例 503	3.1	0.9	1.8
実施例 504	4.1	0.7	1.8
比較例 501	5.1	1.2	7.8

フロントページの続き

(51)Int.Cl. ⁷	F I	テーマコード (参考)
H 0 1 L 21/285	H 0 1 L 21/285	C
H 0 5 H 1/24	H 0 5 H 1/24	
// H 0 1 J 11/02	H 0 1 J 11/02	B

(72)発明者 間宮 周雄

東京都日野市さくら町1番地 コニカ株式会社内

(72)発明者 清村 貴利

東京都日野市さくら町1番地 コニカ株式会社内

F ターム(参考) 4K030 AA11 BA01 BA11 BA16 BA24 BA35 CA06 CA07 CA12 CA17
FA01 JA06 JA09 LA01 LA02 LA03 LA04 LA11 LA15 LA16
LA18 LA19 LA20 LA23 LA24
4M104 AA10 BB36 DD43 DD44 DD45 DD64
5C040 FA10 GC06 GC18 GD07 GE07 GH10 JA09 KB13 KB17 KB28
MA10
5G307 FA01 FA02 FB01 FB02 FC02 FC05 FC09
5G323 BA04 BB03

THIS PAGE LEFT BLANK